

UF₆의 直接 還元에 依한 UF₄ 製造 研究

Reduction of Uranium

Hexafluoride to Uranium Tetrafluoride

要 約

육불화우라늄 (UF_6)의 直接 還元에 의한 사불화우라늄 (UF_4)의 製造는 水素가스와 少量의 불소가스를 反應시켜서 發生하는 反應熱을 利用하여 UF_6 가 水素에 의하여 還元되는 反應이다.

UF_6 가스와 水素가스가 모넬 (monel)로 만든 垂直 反應器에서 反應하여 生成된 초록색의 UF_4 粉末은 不完全 還元反應 및 불소가스와 反應器와의 反應으로 인한 不純物을 어느정도 包含하지만 (93%의 UF_4) 그 밀도 (bulk density)가 $2.5g/cc$ 로 마그네슘金屬을 利用하여 우라늄金屬을 製造하기에는 充分한 純도와 密度를 보이고 있다.

이 研究 遂行에 있어서 가장 큰 問題는 UF_6 의 取扱으로서 水蒸氣에 대한 UF_6 의 높은 反應性으로 생기는 流量計나 가스관의 막힘 (clogging) 現象의 防止와 UF_6 가스의 效果的 反應을 위한 노즐 (nozzle)의 製作에 있다.

S U M M A R Y

The single step continuous reduction of uranium hexafluoride (UF_6) to uranium tetrafluoride (UF_4) has been investigated. Heat required to initiate and maintain the reaction in the reactor is supplied by the highly exothermic reaction of hydrogen with a small amount of elemental fluorine which is added to the uranium hexafluoride stream. When gaseous uranium hexafluoride and hydrogen react in a vertical monel pipe reactor, the green product, UF_4 , has 2.5g/cc in bulk density and is partly contaminated by incomplete reduction products (UF_5, U_2F_9) and the corrosion product, presumably, of monel pipe of the reactor itself, but its assay (93 % of UF_4) is acceptable for the preparation of uranium metal with magnesium metal. Remaining problems are the handling of uranium hexafluoride, which is easily clogging the flowmeter and gas feeding lines because of extreme sensitivity toward moisture, and a development of gas nozzle for free flow of uranium hexafluoride gas.

目 次

I. 結 論 및 建議事項	79
II. 序 論	80
III. 實驗裝置	83
IV. 實驗方法	87
V. 結果 및 考察	89
參 考 文 獻	92

表 目 次

1. The composition of UF_4 produced from the reduction
of UF_6 with hydrogen gas 90

그 림 目 次

1. UF_4 preparation system 84

I . 結論 및 建議事項

cold-wall 反應器 (直徑 : 50 mm , 길이 : 900 mm) 를 使用하여 UF_6 와 水素와의 直接還元反應에서 얻어진 UF_4 의 bulk density 는 2.5g/cc 이고 packed density 는 3.5g/cc 였으며 그 純度は 約 ~ 93 % 의 UF_4 를 包含한다.

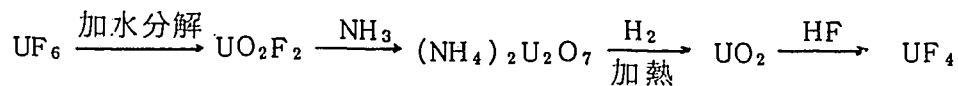
水素가스에 의한 UF_6 의還元反應에 必要한 活性化 에너지를 供給하기 위해서 使用되는 불소가스의 注入량이 UF_6 의 무게比로 約 3 % 以下가 되면 UF_6 의還元反應이 完全치 못하였음이 觀察 되었으며, 純粹한 UF_4 製造를 위하여서는 反應最適條件 (각 反應가스의 注入量, 豫熱溫度 및 cold-wall 反應器壁 溫度) 및 反應器의 改善 (特히 노즐部分) 에 관한 研究가 아울러 遂行되어야 한다.

II. 序 論

本 研究는 우라늄 濃縮工場으로 부터 나오는 막대한 量의 減損 육불화우라늄 (depleted UF_6) 의 商業的 利用에 그 目的이 있으며 減損 UF_6 로 부터 얻어지는 減損金屬우라늄은 重金屬 材料로 또는 原子爐 内の 遮蔽體등으로 그 用途는 多樣하다.

나트륨 (Na) 이나 칼륨 (K) 과 같은 알카리 金屬을 利用한 UF_6 로 부터 直接 金屬우라늄으로의 還元에 관한 研究^{1,2)} 가 報告되어 있으나 아직 大量生産을 위한 研究는 되어 있지 않으며, 金屬우라늄 生産을 위하여 重要한 中間化合物이 되고 있는 사불화우라늄 (UF_4) 을 거치는 方法^{3,4)} 들이 主로 産業에 利用되며, 純粹한 金屬우라늄을 얻는데는 UF_4 의 bulk density 가 크고 比較的 純粹하여야 한다. 칼슘 (Ca) 이나 마그네슘 (Mg) 을 使用한 UF_4 로 부터 金屬우라늄의 熱還元反應 (thermal reduction reaction) 에서는 粒子크기分布 및 bulk density 가 反應에 크게 影響을 주며 特히 Mg 을 使用하는 方法에서는 UF_4 의 bulk density 가 매우 重要한 役割을 한다.^{5,6)}

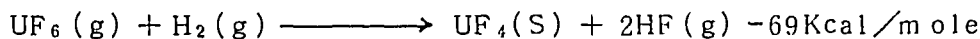
UF_6 로 부터 UF_4 를 얻는 方法으로 初期에는 아래와 같은 여러 段階를 거치는 濕式法이 利用되었다.



그러나 이 濕式法은 複雜한 工程이외에도 많은 時間과 에너지 및 여러가지 化學藥品의 消費는 勿論 많은 液體 廢棄物의 生成에 이르는 여러가지 問題 때문에 1960年 初부터 UF_6 에 환로겐화水素 (HX), 삼염화에틸렌 (C_2HCl_3), 황화수소 (H_2S), 삼불화인 PF (PH_3) 그리고 水素가스등의 還元劑를 使用하여 UF_4 로 直接 還元시키는 方法^{7~12)}들이 研究開發되었다.

위의 여러 還元劑를 利用한 方法中에서 水素이외의 것을 利用하여 얻은 UF_4 는 一般的으로 불화우라늄의 不純物 (by products)⁷⁾들에 의해 純度가 떨어지고 bulk density도 比較的 작다. 따라서 現在 水素를 利用한 UF_6 의 直接還元方法이 商用化 되고 있으며 最近에는 fluidized bed를 利用한 方法^{13,14)}이 研究報告되고 있으나 아직 商業化 된 것은 다.

水素를 利用한 UF_6 의 還元反應은



로 나타낼 수 있으며 全體反應은 發熱反應이나¹⁵⁾, 위 反應을 進行시키기 위하여는 높은 活性化 에너지¹⁶⁾를 要求하며, 水素를 利用한 實際 還元反應에서는 反應에 必要한 熱을 反應器壁을 통해서 供給해 주는 hot-wall 反應器와 UF_6 에 불소를 添加하여 불소와 水素가 反應할때 生産되는 反應熱 ($H_2 + F_2 \longrightarrow 2HF - 128Kcal/mole$)을 利用하는 cold-wall 反應器가 있다. 後者の 方法中에서 불소 대신 삼불화염소 (ClF_3)를 添加하여 水素와의 反應에서

생기는 反應熱을 利用¹⁷⁾ 하거나 水素分子를 解離시켜 생긴 水素原子를 反應部位 (reaction zone)에서 再結合시켜서 이때 發生되는 熱을 利用하는 研究¹⁸⁾가 報告되어 있다.

Hot-wall 反應器의 使用時 反應器壁에 熔融된 불화우라늄 (UF_5 , U_2F_9 , U_4F_{19} 등)⁷⁾이 서서히 累積 되기 때문에 이들 찌꺼기 (slag)를 定期的으로 除去해 주어야 하는 操業上의 어려움이 있으며 반면 cold-wall 反應器에서는 불소가스를 使用한 불꽃形 (flame-type) 反應으로 불소取扱에 따르는 安全上의 主意^{19,20)}가 要求되지만 反應器壁의 溫度調節이 가능하고 hot-wall 反應器에서 發生하는 機械的 缺點을 除去할 수 있다.

따라서 本 研究室에서는 cold-wall 反應器를 利用한 UF_4 製造 實驗을 함과 아울러 UF_6 및 불소가스의 取扱技術을 터득하여 轉換技術 確立에 기여한다.

Ⅲ. 實驗裝置 및 試藥

1. 裝 置

cold-wall 反應器를 利用한 UF_4 製造裝置를 그림 1 과 같이 設計 製作하였다. cold-wall 反應器는 1.2 mm 두께의 모넬판 (monel plate)으로 製造하였으며 內經 50 mm, 길이 900 mm의 垂直塔과 기체-고체 分離를 위한 Y⁵모양의 두 部分으로 나뉘었고 垂直塔 上部에 3/8 인치 (inch) 모넬 파이프를 使用한 2개의 反應가스 注入관이 5 mm 間隔으로 나란하게 60 mm 길이로 反應器 속에 들어와 反應가스가 서로 잘 만날 수 있도록 하였다. 垂直塔 上段 불꽃反應이 일어나는 部分의 反應器 外壁에 1 cm 間隔으로 크로멜-아르멜 (cromel-alumel) 熱電對 4 개를 附着하여 反應器壁 溫度를 測定하였고 垂直塔 下部에는 3/8 인치 스텐레스밸브 (stainless steel ball valve, SST-316)를 連結하여 反應後 生成된 UF_4 를 反應器로 부터 뽑아 낼 수 있게 하였으며 垂直塔 外部 아래 部分에 振動機 (Vibrator)를 附着시켜 反應으로 生成되는 UF_4 의 微細粉末이 反應器壁에 累積됨을 防止토록 하였다.

反應器의 flange 部分에 aluminum gasket을 使用하여 漏泄을 防止하였으며 反應가스의 豫熱部分은 3/8 inch 모넬 파이프로 되어있고 백금 抵抗에 의한 自動 溫度調節이 되게 하였으며 裝置에 使用된 모든 가스 連結管은, 反應器로 들어 가기전의 豫熱部分을

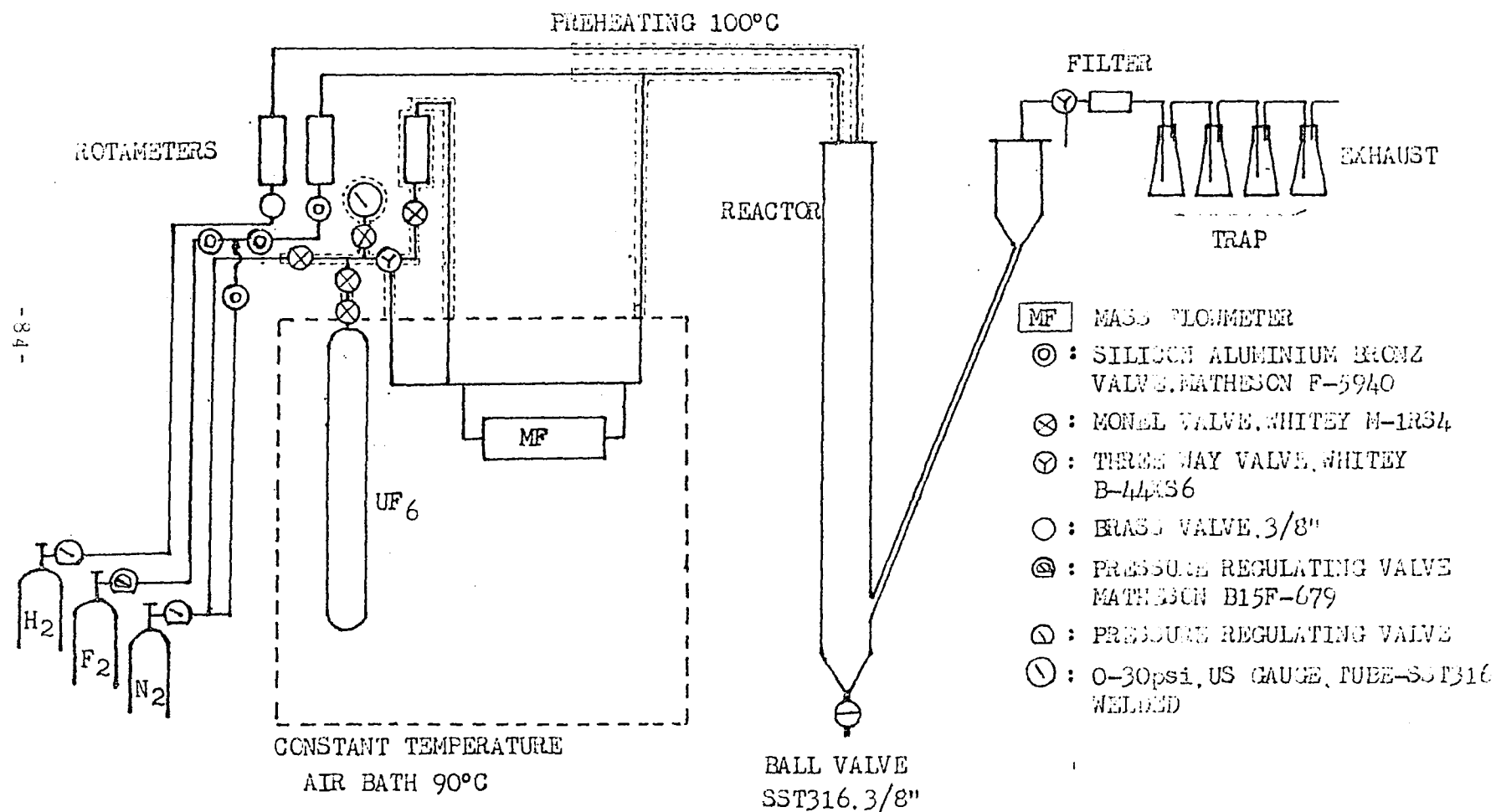


Figure 1. UF₄ PREPARATION SYSTEM

除外하고는, 比較的 耐腐蝕性인 3/8 inch 구리관 (tube) 을 使用하였다.

UF₆ 의 氣化를 위하여 일정한 溫度가 維持될 수 있도록 乾燥器 内部에 환풍裝置 및 溫度變化에 따른 백금 抵抗 變化를 利用한 自動 溫度調節裝置를 하였으며 UF₆ 가스壓 확인을 위하여 0 ~ 30 psig 範圍의 壓力計 (U.S. gauge, tube-SST 3/6 welded) 를 UF₆ 容器 出口에 附着하였고 UF₆ 가스가 통과하는 모든 가스관, 밸브, 流量計 (Fisher Model No. 448-225) 및 壓力計는 모두 電機加熱 테이프를 감아서 加熱할 수 있게 하고 溫度調節은 可變 變壓器에 의해 手動으로 調節할 수 있게 하였고 mass flow meter 는 UF₆ 氣化를 위한 裝置 内部에 두어 一定 溫度를 維持할 수 있게 하였고 mass flow meter 를 記錄計 (Cole-Parmer Instrument Company) 에 連結하여 UF₆ 量을 測定케 하였다.

불소가스 使用을 위하여 single-stage regulator (Matheson, B 15 F-679) 및 silicon-aluminum bronze 밸브 (Matheson, F-5940) 를 使用하였으며 모든 밸브들은 外部에서 調節할 수 있도록 裝置하였다.

2. 試 藥

UF₆ 는 美國 에너지省 (Department of Energy) 으로 부터 드려 온 減損 UF₆ (濃縮 UF₆ 를 分離한 후 生成되는 副產物) 를 精製

하지 않고 그대로 사용하였으며 불소가스는 美國 Air Products and
Chemical Inc. 製品으로 工業用을 썼고 수소 및 질소가스는 一般
純度로 市中에서 購入하여 使用하였다.

IV. 實 驗 方 法

反應을 시작하기 전에 反應器 및 反應器로 통하는 모든 가스관을 질소가스로 充分히 통과시켜 反應 裝置中에 남아 있는 水分을 除去시킨 다음 水素가스를 注入시키고 이때 排出되는 水素가스는 排出口에서 點火시켜 태우면서 불소가스를 질소와 함께 서서히 통과시켜 反應器로 통하는 가스관을 Passivation 시킨 후 一定量의 불소를 注入시킨다.

한편 UF_6 는 $90^\circ C$ 恆溫槽에서 4시간 가량 氣化시켜 UF_6 의 蒸氣壓이 $20 \sim 25$ psig에 이르게 하고 $80 \sim 90^\circ C$ 로 미리 加熱되어 있는 UF_6 가스관 속으로 통과시켜 UF_6 가스의 凝縮을 防止토록 하며 反應器 속으로 注入시킨다. 이때 反應器로 注入되는 모든 反應 기체들은 豫熱 가스관 속에서 $100^\circ C$ 로 豫熱되어 反應器로 注入되며 反應에서 生成된 불화수소가스 및 未反應 UF_6 가스는 水산화칼륨溶液 ($\sim 10\%$ KOH)에 통과시켜 吸收시킨다.

水素는 UF_6 의 化學양론적 量보다 過量 ($\sim 400\%$)이 되게 加하고 불소는 UF_6 의 무게比로 $5 \sim 8\%$ 에 달하는 量으로 加하여 준다.

反應을 終結시키기 위하여 먼저 UF_6 容器的 閥브를 닫고 가스관中에 남아 있는 UF_6 가스를 질소와 함께 통과시켜 完全히 反應시킨 후 불소가스 注入을 中斷하고 이어서 수소가스 注入을 멈춘다.

反應이 끝난 후 約 30 분 동안 反應器 및 모든 가스管에 질소가스를 통과시켜 남아 있는 모든 氣體 反應物 및 生成物을 除去한다.

V. 結果 및 考察

反應器 表面溫度 測定 結果 反應가스 노즐 (nozzle) 의 아래쪽에서 溫度가 上昇 (200 ~ 400 °C) 되는 것으로 보아 UF_6 의 還元反應은 水素 - 불소 가스의 反應으로 생기는 불꽃의 좁은 範圍내에서만 일어나며 反應에서 生成된 UF_4 는 초록색의 微細한 粒子로 反應器壁 및 排기가스관등에 運搬되었으며 이것은 불소가스와 UF_6 가스의 相對的 注入量 調節로 解決할 수 있었다.

UF_6 와 F_2 의 混合가스가 통과하는 가스관이나 流量計가 종종 막혀서 가스의 注入에 상당한 어려움이 있는데 이것은 少量의 水分과 쉽게 反應해서 UO_2F_2 , UOF_4 와 같은 固體 生成物을 만드는데 대단히 높은 UF_6 의 反應性 때문인 것으로 모든 가스관의 密閉 및 가스관내의 水分을 完全히 除去하고 同時에 溫度를 80 °C 이상 維持하는 것이 대단히 重要하다.

수소 - 불소 불꽃反應이 進行되는 동안 UF_6 의 注入이 순조롭지 못하였으며 少量의 UF_6 注入 (最高 3 g / min) 만이 可能 하였는데 이는 UF_6 反應가스 노즐 部分의 模樣 및 配置에 따라 UF_6 의 還元反應이 크게 差異가 있었고 이때 生成되는 UF_4 의 性狀 및 純度가 크게 差異가 남을 觀察할 수 있었다.

反應이 進行되는 도중 UF_6 注入관의 막힘 현상²¹⁾ 이나 trap 속에서의 막힘 현상²²⁾ 이 가끔 일어나는데, 이것은 이때 같이 注

入되는 불소가스의 안정한 注入에 動搖를 일으키게 하는 原因이 되어 소규모 爆發反應을 일으켰으며 反應器의 改善 (反應器 및 가스관의 相對的 크기, 노즐部分) 및 反應條件 (수소, 불소 및 UF_6 의 相對的 注入量)의 調節로 어느정도 解決할 수 있는 것으로 기대된다.

UF_6 還元反應에서 얻어진 UF_4 의 分析結果를 표 1에 나타내었다.

Table 1. The composition of UF_4 produced from the reduction of UF_6 with hydrogen gas

	Sample-1	Sample-2	Sample-3
U (IV)*	64.2 %	64.1 %	70.4 % (93%)**
AOI***	—	3.96 %	0.009 %
tap density	—	—	3.5 g/cc
bulk density	—	—	2.5 g/cc

* % of uranium (tetravalent)

** () is % as UF_4

*** Ammonium oxalate insoluble

사가우라늄 [U (IV)] 金屬의 分析結果 試料 1 과 2 의 純度는 比較的 낮으며, 특히 試料 - 2 의 AOI (ammonium oxalate insoluble) 가 특히 높은 것은 反應初期 反應器壁의 높은 熱에 의한

腐蝕에서 생긴 金屬 不純物인 것으로 생각되며 試料 - 3 의 경우는 그 純度가 比較的 좋다. 전반적으로 U (IV) 의 含量이 적게 나타난 것은 UF_6 의 不完全 還元反應에 의해서 UF_5 , U_2F_9 , U_4F_{17} 과 같은 化合物이 生成된 것으로 이들은 우라늄 金屬으로의 還元에 모두 使用 가능한 化合物^{23,24)} 로 생각되며, 이때의 bulk density 는 2.5 g/cc 로 마그네슘 金屬에 의한 還元法으로 우라늄 金屬을 製造하기에는 適合하다.

參 考 文 獻

1. Scott, C. D., I & EC, 2(2), 117(1963)
“ Direct Reduction of Uranium Hexafluoride to Uranium Metal with Sodium ” Process Design and Development, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge town.
2. 辻村重男, 工業化學雜誌, 65(8), 1150 (1962)
3. Galkin, N. P. et, al. “Technology of Uranium ” Atomizdet Moskva pp 350 (1964)
4. Harrinnton, C. D. et, al. “Uranium Production Technology ” D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, Now Jersey, pp 42 (1959)
5. Harrinnton, C. D. et, al. ibid chapter 7-10 pp 214-366 (1959)
6. Galkin, N. P. et, al., “ Technology of Uranium ” Atomizdat Moskva pp 392 (1964)
7. Smiley, S. H. et, al., Chem. Eng. Prog. Sym. Ser., 59(27), 57 (1959) “Conversion of Uranium Hexafluoride to Uranium Tetrafluoride ”
8. Smiley, S. H. et, al., U. S. Pat, 2,907,629 (1959) “ Continuous Process for the Conversion of UF_6 to UF_4 ”

9. Level, A., Bull. Inform. Sei. Tech., Commis. Energy. At.
(Fr), 161, 68 (1971) "Pierrelate Chemical Plant"
10. Kelvin, D. X. et, al., U. S. Pat, 2,768,872 (1956)
11. Trevorow, L. Z. et. al., Inorg. Chem., 2(6), 1281 (1963)
" The Reaction of Uranium Hexafluoridewith Hydrogen Sul-
fide and with Carbon Disulfide "
12. British Pat., 983,036 (1956) " Process for the Reduction
of Uranium Hexafluoride to Uranium Tetrafiuoride "
13. Rode, J. A., U. S. Pat, 3,413,099 (1968) " Production of
Uronium Tetrafluoride "
14. Heidt, H. M. et. al., U. S. Pat, 3,979,499 (1976)
" Method for Reducing Uranium Tetrafluoride "
15. Tumanov, Yu. N. et, al., At. Energy.(Russ), 32(1), 21(1972)
" Mechanism of Reduction of Uranium Hexafluoride by Hydro-
gen "
16. Hanington, C. D. et, al., " Uranium Production Technology "
D. Van Nostrand Compang Inc. Princeton, New Jersey, pp 106
(1959)
17. France Patent, 1,396,388 (1965)

18. Show, W. E. et. al., U. S. Patent, 2,898,187 (1959)
" Production of Uranium Tetra Fluoride "
19. " Guide for Safty in the Chemical Laboratory " 2nd, ed
Van Nostrand Rainhold Company, pp 281 (1972).
20. G-115A, " Equipment for the Safe Handling of Flourine "
Engineering Report, Matheson Gas Products.
21. Rode, J. A., British Pat.,1,260,562 " Production of Uranyl
Fluoride "
22. Caputo, A. J. et, al., Y-1301, " Production Precision
Forming, and Sintering of Ceramic -Grade UO_2 ", (1961)
23. Levy, J. H. et, al., Aust. J. Chem., 26, 2711 (1973)
" The Reduction of Uranium Hexa Fluoride by Hydrogen at
Room Temperature "
24. Johns, I. B. et, al., TID-5290 " Reduction of Uranium
Hexafluoride " (1958)

UF₆ 再轉換에 關한 研究

1982 年 4 月 14 日 印 刷

1982 年 4 月 15 日 發 行

發行人 車 宗 熙

發行處 韓 國 에 너 지 研 究 所

서울特別市道峰區孔陵洞 170-2

電 話 (972) 2081 ~ 9

印刷所 서 울 쫘 印 刷 株 式 會 社

723-8144, 0763

분수넘는 사치낭비 우리살림 파탄온다